

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-73542

(P2003-73542A)

(43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 77/06
C 0 8 J 5/00
C 0 8 K 3/16
3/34
5/098

識別記号
C F G

F I
C 0 8 L 77/06
C 0 8 J 5/00
C 0 8 K 3/16
3/34
5/098

テーマコード*(参考)
4 F 0 7 1
C F G 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-266574(P2001-266574)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(22)出願日 平成13年9月3日(2001.9.3)

(72)発明者 斎藤 真希子

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 西村 透

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】強度やクリープ特性などの剛性が高く、かつ表面外観にも優れた効果を発現するポリアミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A)ポリヘキサメチレンアジパミドを主たる構成成分とするポリアミド100重量部に対して、(B)膨潤性層状珪酸塩0.05~30重量部、(C)銅化合物0.001~0.5重量部、(D)脂肪族アミド、脂肪酸及びその誘導体のうちから選ばれる化合物0.01~0.5重量部、(E)高級脂肪酸金属塩0.01~0.5重量部を含有してなるポリアミド樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリヘキサメチレンアジパミドを主たる構成成分とするポリアミド100重量部に対して、(B) 膨潤性層状珪酸塩0.05～30重量部、(C) 銅化合物0.001～0.5重量部、(D) 脂肪族アミド、脂肪酸及びその誘導体のうちから選ばれる化合物0.01～0.5重量部、(E) 高級脂肪酸金属塩0.01～0.5重量部を含有してなるポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】(C) 銅化合物が1価のハロゲン化銅化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】(D) の化合物が脂肪族アミドであることを特徴とする請求項1または2記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】(E) 高級脂肪酸金属塩がステアリン酸金属塩であることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】請求項1～4のいずれか記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的強度とくに耐クリープ性および表面外観に優れるポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリアミド樹脂の機械的性質を改良するために、ガラス纖維や無機充填剤を樹脂に配合することが実施されている。しかし、これら無機フィラーを単純に溶融混練するだけでは、樹脂中の無機フィラーの分散や界面接着が悪く、耐衝撃性が低い、表面外観が悪いといった問題がある。そこで、熱可塑性樹脂と無機フィラーとの親和性または結合力を高める為に、無機フィラーの表面に有機シラン化合物等のカップリング処理を施し、樹脂中のフィラー分散を改良する方法があるが、かかる方法では樹脂と無機フィラーとの間のなじみを良くする程度であり、十分な改良には到っていない。また、通常のフィラーでは、十分な強度を得るためにには充填量を上げる必要があり、得られる樹脂組成物が高比重になるといった問題も生じている。

【0003】一方、無機層状化合物の一種である粘土鉱物は、フィラーとしての使用が古くから試みられているが、通常の混合、混練では、二次凝集が発生し、樹脂への均一な分散が困難であった。特開平8-12881号公報には層状珪酸塩をホストとし特定の四級アンモニウムイオンをゲストとする層間化合物を用いることで、均一な分散を得ようとする試みがなされている。また、特開平8-151449号公報や特開平9-48856号公報には粘土鉱物を溶媒で膨潤させた後に樹脂と溶融混練し、押出機に設けたバント口を減圧に保持すること

2

で溶媒を除去し均一な分散を得ようとする試みが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】これらの技術では強度や弾性率といった機械的物性においてある程度の改良がみられ、より高い剛性を得るために層状珪酸塩の添加量を増やすが良いが、それに伴い成形性の低下や、表面外観の低下が見られる問題があった。

【0005】本発明は、表面外観を低下させることなく高い機械強度、特に耐クリープ性を有するポリアミド樹脂組成物を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリヘキサメチレンアジパミドを主たる構成成分とするポリアミドに、膨潤性層状珪酸塩と銅化合物、脂肪酸アミド、脂肪酸及びその誘導体から選ばれる化合物、高級脂肪酸金属塩を配合してなるポリアミド樹脂組成物が上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0007】すなわち本発明は、(1)(A) ポリヘキサメチレンアジパミドを主たる構成成分とするポリアミド100重量部に対して、(B) 膨潤性層状珪酸塩0.05～30重量部、(C) 銅化合物0.001～0.5重量部、(D) 脂肪族アミド、脂肪酸及びその誘導体のうちから選ばれる化合物0.01～0.5重量部、(E) 高級脂肪酸金属塩0.01～0.5重量部を含有してなるポリアミド樹脂組成物であり、さらに本発明

は、(2)(C) 銅化合物が1価のハロゲン化銅化合物であることを特徴とする前記(1)記載のポリアミド樹脂組成物、(3)(D) の化合物が脂肪族アミドであることを特徴とする前記(1)または(2)記載のポリアミド樹脂組成物、(4)(E) 高級脂肪酸金属塩がステアリン酸金属塩であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか記載のポリアミド樹脂組成物、(5)前記(1)～(4)のいずれか記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品、を構成とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いる(A) ポリヘキサメチレンアジパミドを主たる構成成分とするポリアミド樹脂とは、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸を主たる原料として、少なくとも50モル%以上用いて得られるアミド結合を有する重締合体を言う。本発明のポリアミド樹脂には発明の目的を損なわない範囲で少量の他の共重合成分を添加しても良い。その共重合成分の代表的な例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメ

50

チレンジアミン、(2, 2, 4-または2, 4, 4-)トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ビペラジン、アミノエチルビペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、および、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸などが挙げられる。

【0009】また、本発明のポリアミドとしてはポリヘキサメチレンジアミド樹脂(ナイロン66樹脂)に少量の他のポリアミド樹脂を混合して用いることも可能である。混合して用いることのできるポリアミド樹脂としては、ポリカブロアミド(ナイロン6)、ポリカブロアミド/ポリヘキサメチレンジアミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリテトラメチレンジアミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカブロアミドコポリマー(ナイロン6T/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカニアミドコポリマー(ナイロン6T/12)、ポリヘキサメチレンジアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンジアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンジアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミド/ポリカブロアミドコポリマー(ナイロン66/6I/6)、ポリヘキサメチレンジアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ(2-メチルベンタメチレン)テレフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/M5T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンセバカミド/ポリカブロアミドコポリマー(ナイロン6T/610/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカニアミド/ポリヘキサメチレンジアミドコポリマー(ナイロン6T/12/66)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリド

カンアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/12/6I)、ポリキシリレンジアミド(ナイロンXD6)などが挙げられる。

【0010】かかるポリアミド樹脂の重合度にはとくに制限がないが、1重量%の98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度として、2.0~7.0の範囲のものが好ましい。

【0011】本発明で用いる(B)膨潤性層状珪酸塩とは、例え「粘土ハンドブック」p. 41~43(日本粘土学会編、技報堂(昭和42年1月15日発行))に示されるが如きアルミニウム、マグネシウム、リチウム等から選ばれる元素を含む八面体シートの上下に珪酸四面体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持ち、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有しているものである。その1枚の板状結晶の大きさは、通常幅0.05~0.5μm、厚さ6~15オングストロームである。また、その交換性陽イオンのカチオン交換容量は20~300meq/100gのものを用いることが好ましく、更に好ましくは80~150meq/100gの範囲のものである。

【0012】かかる層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスマクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性のフッ素雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスマクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素雲母、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性のフッ素雲母が好ましく、モンモリロナイトなどのスマクタイト系粘土鉱物を用いることがより好ましい。

【0013】本発明の(B)膨潤性層状珪酸塩には、板状結晶層の層間に有機オニウムイオンを含有する層状珪酸塩を用いることが好ましい。

【0014】有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなど40が挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、一級アンモニウムイオン、二級アンモニウムイオン、三級アンモニウムイオン、四級アンモニウムイオンのいずれであっても良い。

【0015】例えば、一級アンモニウムイオンとしてはデシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。

【0016】二級アンモニウムイオンとしてはメチルド

デシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0017】三級アンモニウムイオンとしてはジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0018】四級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0019】また、これらの他にもアニリン、p-フェニレンジアミン、 α -ナフチルアミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジシン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、エタノールアミン誘導体、ジエタノールアミン誘導体などから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。

【0020】これらのアンモニウムイオンの中でも、アンモニウムイオンの分子内の炭素数の合計が11～30の四級アンモニウムイオンが特に好適である。具体的には、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどである。

【0021】本発明における、層間に有機オニウムイオンを含有する層状珪酸塩は交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法や層状珪酸塩に液状あるいは溶融させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【0022】本発明において、層状珪酸塩に対する有機オニウムイオンの量は、層状珪酸塩の分散性、溶融時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し、好ましく、0.4～2.0当量の範囲である。より好ましくは、0.8～1.2当量である。

【0023】また、層状珪酸塩は上記の有機オニウム塩を含有せしめることは別に、反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得るために好ましい。かかるカップリング剤としてはイソシアネート系化合物、有機シラン系化

合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

【0024】特に好ましいのは、有機シラン系化合物（以下シランカップリング剤と言うこともある）であり、その具体例としては、 γ -アーリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アーリシドキシプロピルトリエトキシシシラン、 β -（3,4-エボキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-ウレイドエチル）アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナットプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナットプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナットプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナットプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。特に、炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。

【0025】これらシランカップリング剤での層状珪酸塩の処理は、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中、あるいはこれらの混合溶媒中でシランカップリング剤を層状珪酸塩に吸着させる方法やヘンシェルミキサー等の高速攪拌混合機の中に層状珪酸塩を添加し、攪拌しながらシランカップリング剤あるいは有機溶媒を含む水溶液の形で滴下して吸着させる方法、さらには層状珪酸塩に直接シランカップリング剤を添加して、乳鉢等で混合して吸着させることによる方法などが挙げられ、いずれの方法を用いても良い。層状珪酸塩をシランカップリング剤で処理する場合には、シランカップリング剤のアルコキシ基の加水分解を促進するために水、酸性水、アルカリ性水等を同時に混合するのが好ましい。また、シランカップリング剤の反応効率を高めるため、水のほかにメタノールやエタノール等の水、シランカップリン

グ剤両方を溶解する有機溶媒を混合してもかまわない。このようなシランカップリング剤で処理した層状珪酸塩を熱処理することによってさらに反応を促進させることも可能である。なお、予め層状珪酸塩のカップリング剤での処理を行わずに、層状珪酸塩と熱可塑性ポリエスチルを溶融混練する際に、これらカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法を用いても良い。

【0026】層状珪酸塩の有機オニウムイオンによる処理とカップリング剤による処理の順序にも特に制限はないが、まず有機オニウムイオンで処理した後、カップリング剤処理を行うことが好ましい。

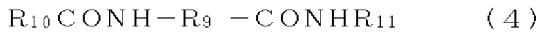
【0027】本発明において(B)膨潤性層状珪酸塩の含有量は本発明のポリアミド樹脂100重量部に対し無機灰分量として0.05~30重量部含有されていることが好ましい。より好ましくは0.1~20重量部、特に好ましくは0.2~10重量部である。含有量が0.05重量部未満であると物性改良効果が小さく、含有量が30重量部を超えると韌性が低下する。無機灰分量はポリアミド樹脂組成物2gを500°Cの電気炉中で3時間灰化させ、灰化前後の質量から求められる。

【0028】本発明で用いる(C)銅化合物とは、銅の化合物、例えば銅のハロゲン化物、硫酸塩、酢酸塩、脂肪酸塩などである。具体的な例としては、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅、リン酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、サリチル酸第二銅、ステアリン酸第二銅、安息香酸第二銅および前記無機ハロゲン化銅とキシリレンジアミン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ベンズイミダゾールなどとの錯化合物などが挙げられる。なかでも1価の銅化合物とりわけ1価のハロゲン化銅化合物が好ましく、酢酸第一銅、ヨウ化第一銅などを特に好適な銅化合物として例示できる。

【0029】本発明のポリアミド樹脂組成物では、(C)銅化合物の含有量はポリアミド樹脂100重量部に対して、0.001~0.5重量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~0.5重量部である。銅化合物の含有量が0.001重量部未満の場合には、耐クリープ性が低下する恐れがあり、一方含有量が0.5重量部を越えるとポリアミド樹脂組成物の吸水による変色が顕著となる。

【0030】本発明では銅化合物と併用する形でハロゲン化アルカリ化合物を添加することも可能である。このハロゲン化アルカリ化合物の例としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムなどを挙げることができ、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムが特に好ましい。これには通常ポリアミド樹脂100重量部に対して0.01~1重量部の範囲であることが好ましく、さらに0.05~0.8重量部の範囲であることが特に好ましい。

【0031】本発明で用いる(D)脂肪族アミド、脂肪酸およびその誘導体のうちから選ばれる化合物として、脂肪族アミドとしては下記の一般式のものが好ましく使用される。



(式中、各Rは炭化水素基であり、好ましくはR₁は水素もしくは炭素数1~35の炭化水素基、R₂、R₄、R₅、R₇、R₈、R₁₀、R₁₁炭素数1~35の炭化水素基、R₃、R₆、R₉は炭素数1~12の炭化水素基である。)

R₁、R₄、R₅、R₇、R₈、R₁₀、R₁₁の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコサニル基、ヘンエイコサニル基、ドコサニル基、トリコサニル基、テトラコサニル基、エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0032】また、R₃、R₆、R₉の例としてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、イソプロピリデン基、フェニレン基、キシリレン基などが挙げられる。

【0033】前記脂肪族アミドの例としては、例えばラウリルアミド、ミリスチルアミド、パルミチルアミド、ステアリルアミド、アイコシルアミド、ベヘニルアミド、オレイルアミドなどのモノアミド、N-ステアリルステアリルアミド、N-オレイルオレイルアミド、N-ステアリルオレイルアミド、N-オレイルステアリルアミド、N-オレイルパルミチルアミドなどの置換モノアミド、さらにメチレンビスステアリルアミド、メチレンビスオレイルアミド、エチレンビスステアリルアミド、エチレンビスオレイルアミド、ヘキサメチレンビスステアリルアミドなどのビスマミドが好適に使用される。これらの中でも特に、エチレンビスステアリルアミドなどの脂肪族ビスマミドが好適に用いられる。

【0034】脂肪酸及びその誘導体とは、脂肪族カルボン酸及び脂肪族カルボン酸と脂肪族2価アルコールから得られるエステルやその部分ケン化物などであり、カルボン酸の例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジ

ン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ステアロール酸などを挙げることができ、脂肪族2価アルコールの例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

【0035】前記脂肪酸の誘導体の例としては、ヘキストジャパン社のモンantan酸脂肪族2価アルコールエステル“ヘキストワックスE”、ヘキストジャパン社のモンantan酸脂肪族2価アルコールエステルの部分ケン化物“ヘキストワックスOP”などのモンantan酸エステル及びその誘導体、メリシン酸のエチレングリコールエステルおよびその誘導体などが好適に用いられる。

【0036】これら(D)脂肪酸アミド、脂肪酸及びその誘導体から選ばれる化合物の含有量としてはポリアミド100重量部に対して0.01～0.5重量部であり、好ましくは0.05～0.3重量部である。0.01重量部より少ないと表面外観が低下する恐れがあり、0.5重量部より多いと組成物の溶融時における発生ガスが多くなり、シルバー発生などによって成形品表面の平滑性が低下する。

【0037】本発明で用いる(E)高級脂肪酸金属塩としては通常炭素数10以上25未満、特に12以上22未満の脂肪酸と、周期律表第I～III族の金属とから得られる脂肪酸金属塩が好ましく用いられる。脂肪酸の例としてはステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、アラギン酸、ベヘン酸などを挙げることができ、金属の例としては亜鉛、カルシウム、リチウム、アルミニウム、バリウム、カリウム、マグネシウムなどを挙げることができる。

【0038】これらの中でも、ステアリン酸の金属塩が好ましくその具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウムなどが挙げられる。

【0039】高級脂肪酸金属塩の配合量としてはポリアミド100重量部に対して0.01～0.5重量部であり、好ましくは0.02～0.3重量部である。0.01重量部より少ないと良好なスクリューかみ込み安定性が得られず、0.5重量部より多いと組成物の溶融時における発生ガスが多くなり、シルバー発生などによって成形品表面の平滑性が低下する。

【0040】本発明のポリアミド樹脂組成物においては、マトリックスであるポリアミド樹脂中に層状珪酸塩が単層のレベルで均一に分散していることが好ましい。単層のレベルで均一に分散している状態とは、層状珪酸塩が単層～10層程度の状態で、二次凝集することなくマトリックス樹脂全体に分散していることを言う。この状態はポリアミド樹脂組成物から切片を切削しこれを電子顕微鏡で観察することによって確認できる。

【0041】本発明のポリアミド樹脂組成物にはさらに

上述の膨潤性の層状珪酸塩以外に強度・剛性を付与する目的で無機充填材を配合することができる。無機充填材としては、板状、棒状、球状などの非纖維状の無機充填材や纖維状または針状の無機充填材など特に制限はない。非纖維状無機充填材としてはワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、アスベスト、タルク、アルミニナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの無機充填材が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら無機充填材を2種類以上併用すること也可能である。

【0042】また、これら無機充填材は反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。かかるカップリング剤としては、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

【0043】さらに、本発明のポリアミド樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で公知の各種添加成分、例えば各種エラストマー類などの衝撃性改良材、結晶核剤、着色防止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミンなどの酸化防止剤、エポキシ化合物、可塑剤、滑剤、耐候剤、着色剤などの添加剤を添加することができる。

【0044】本発明のポリアミド樹脂組成物を製造する方法には特に制限は無く、(A)ポリアミド樹脂の重合前、重合途中、重合後のいずれかの時点に(B)膨潤性の層状珪酸塩(C)銅化合物(D)脂肪族アミド、脂肪酸およびその誘導体のうちから選ばれる化合物(E)高級脂肪酸金属塩を添加すれば良い。特に好ましい方法は、(A)ポリアミド樹脂の重合後に(B)膨潤性の層状珪酸塩と(C)銅化合物と(D)脂肪族アミド、脂肪酸およびその誘導体のうちから選ばれる化合物(E)高級脂肪酸金属塩を溶融混練する方法である。なお、(E)高級脂肪酸金属塩は成形時に外添することも好ましい。

【0045】溶融混練方法には特に制限はなく、ポリアミド樹脂の溶融状態下で機械的剪断を行うことができればよい。その処理方式もバッチ式または連続式のいずれでも良いが、連続的に製造できる連続式の方が生産性の面から好ましい。用いる混練装置にも特に制限はないが、押出機、特に二軸押出機を用いることが生産性の面で好ましい。また、溶融混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、溶融混練機にペント

11

口を設け減圧下に吸引することも好んで用いられる。二軸押出機を用いる場合には、(A)ポリアミド樹脂と(B)膨潤性の層状珪酸塙と(C)銅化合物と(D)脂肪族アミド、脂肪酸およびその誘導体のうちから選ばれる化合物と(E)高級脂肪酸金属塙をあらかじめブレンダー等で混合しておき、それを押出機のフィード口から供給する方法や、(A)成分と(C)成分を押出機の上流側のフィード口から供給し、(B)成分と(D)成分と(E)成分を下流側のフィード口から供給する方法など供給の方法にも特に制限はない。押出機のスクリューアレンジにも特に制限はないが、層状珪酸塙を微分散化させるために、ニーディングゾーンを設けることが好ましい。

【0046】本発明のポリアミド樹脂組成物は、公知の方法で成形して成形品とすることができます。またその際、本発明のポリアミド樹脂組成物はマスター・バッチの状態で使用しても良い。すなわち、一例として(A)ポリアミド樹脂の一部と(B)膨潤性の層状珪酸塙と(C)銅化合物と(D)脂肪族アミド、脂肪酸およびその誘導体のうちから選ばれる化合物と(E)高級脂肪酸金属塙からなるマスター・バッチペレットと(A)ポリアミド樹脂の残部のペレットを配合して溶融成形して直接成形品とする方法などが挙げられる。成形方法としては、具体的には射出成形、押出成形、プロー成形など公知の成形方法が挙げられる。得られた成形品は少ないフィラー量で、高い曲げ弾性率を示し、特に耐クリープ性に優れているので、種々のエンジニアリング部品、構造材料に適している。

【0047】その具体的用途の例としては各種ギア、各種ケース、センサー、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケーススイッチコイルボビン、ハウジング、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品、VTR、テレビ、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器、電子レンジ、音響機器、照明器具、冷蔵庫、エアコン、タイプライター、ワードプロセッサーなどに代表される家庭、事務電気製品部品、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライター、各種ボルト・ナット、電動工具ハウジング、自転車・三輪車・雪上車などのホイールなどの機械関連部品、オルタネーターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディヤー用ボテンショーメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、スロットルボジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキバット摩耗センサー、エアコン用サーモスタッフベース、暖房温風

12

フローコントロールバルブ、ラジエーター・モーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラ、タービンペイン、ワイパー・モーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、ワイヤーハーネスコネクター、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、リレーボックス、ジャンクションボックス、ホイールキャップ、クリップ、ファスナー、エンジンカバー、シリンドヘッドカバー、タイミングベルトカバー、ラジエータータンクなどの自動車・車両関連部品、住宅の内装・外装部品、構造材料、床下支持具、サッシ部品などの建築資材、椅子脚などの家具関連部品などが挙げられる。

【0048】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳述する。

20 評価項目と測定方法

ポリアミド樹脂の重合度：9.8%濃硫酸中、25°C、濃度1重量%で測定した相対粘度として求めた。

【0049】曲げ弾性率：ASTM D790に準じて評価を行った。試験片サイズは1/2インチ×5インチ×1/4インチの棒状試験片とした。

【0050】クリープ特性試験：試験片厚さ1/8インチのASTM 1号試験片を用い、100°C、荷重20MPaで100時間後の引張クリープ歪み量を測定した。

【0051】表面外観：80mm×80mm×3mmの

30 角板を射出成形により成形し、その成形品表面を目視で観察し、表面外観とした。判定は、角板の表面に天井の蛍光灯を写し、その蛍光灯の形が明瞭に観察されるものを「○」、輪郭がにじむものの形は観察できるものを「△」、全く観察されない、あるいは成形品表面にシルバーやフローマークが見られるものは「×」とした。

【0052】実施例1

Na型モンモリロナイト（陽イオン交換容量（以下CECと略す場合がある）8.5meq/100g）100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド（BDMS：炭素数27）3.6g（陽イオン交換容量に対して1.0倍）を溶解させた温水2リットルを添加して1時間攪拌した。生じた沈殿を沪別した後、温水で洗浄した。この洗浄と沪別の操作を3回行い、得られた固体を80°Cで真空乾燥して、乾燥した膨潤性層状珪酸塙を得た。相対粘度が2.9のナイロン66樹脂100重量部にこの膨潤性層状珪酸塙を無機灰分量で0.5重量部となるように配合し、ヨウ化第1銅を0.02重量部、ヨウ化カリウムを0.03重量部、エチレンビスステアリルアミドを0.3重量部、部タンブラー・ミキサーでブレンドした

50

後、シリング温度を280°Cに設定したPCM-30型二軸押出機(池貝)で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた組成物はペレタイズした後、80°Cで10時間真空乾燥し、成形時にステアリン酸カルシウムをポリアミド樹脂100重量部に対して0.03重量部となるように添加して混合した後、シリング温度280°C、金型温度80°Cで射出成形を行い、試験片を得た。機械物性及び表面外観の評価結果を表1に示した。

【0053】実施例2

膨潤性層状珪酸塩の配合量を1重量部とする以外は実施*10

*例1と同様にして、ナイロン66と膨潤性の層状珪酸塩、脂肪酸化合物、高級脂肪酸金属塩と溶融混練し、樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表1に示した。

【0054】実施例3

ヨウ化第1銅の添加量を0.05重量部とする以外は実施例2と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表1に示した。

【0055】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3
(A) ポリアミド樹脂 種類	N66	N66	N66
(B) 膨潤性層状珪酸塩 添加量 wt%	0.5	1	1
(C) 銅化合物 ヨウ化第一銅 wt%	0.02	0.02	0.05
(D) 脂肪酸化合物 エチレンビスステアリルアミド wt%	0.3	0.3	0.3
(E) 高級脂肪酸金属塩 ステアリン酸カルシウム wt%	0.03	0.03	0.03
その他 ヨウ化カリウム wt%	0.03	0.03	0.03
曲げ強度 MPa	118	118	120
曲げ弾性率 GPa	3.1	3.2	3.3
引張クリープ %	7.1	6.8	6.0
表面外観	○	○	○

比較例1

脂肪酸化合物を添加しない以外は実施例2と同様にして、ナイロン66と膨潤性の層状珪酸塩、銅化合物、高級脂肪酸金属塩と溶融混練し、樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表2に示した。

【0056】比較例2

膨潤性層状珪酸塩を添加しない以外は実施例2と同様にして、ナイロン66と銅化合物、脂肪酸化合物、高級脂肪酸金属塩と溶融混練し、樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表2に示した。

【0057】比較例3

*銅化合物を添加しない以外は実施例2と同様にして、ナイロン66と膨潤性の層状珪酸塩、脂肪酸化合物、高級脂肪酸金属塩と溶融混練し、樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表2に示した。

【0058】比較例4

高級脂肪酸金属塩を添加しない以外は実施例2と同様にして、ナイロン66と膨潤性の層状珪酸塩、銅化合物、脂肪酸化合物を溶融混練し、樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表2に示した。

【0059】

【表2】

※

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A) ポリアミド樹脂 種類	N 6 6	N 6 6	N 6 6	N 6 6
(B) 脲潤滑性層状硅酸塩 添加量 w t %	1	—	1	1
(C) 銅化合物 ヨウ化第一銅 w t %	0.02	0.02	—	0.02
(D) 脂肪酸化合物 エチレンビスステアリルアミ w t %	—	0.3	0.3	0.3
(E) 高級脂肪酸金属塩 ステアリン酸カルシウム w t %	0.03	0.03	0.03	—
その他 ヨウ化カリウム w t %	0.03	0.03	0.03	0.03
曲げ強度 MPa	113	103	110	113
曲げ弾性率 GPa	2.9	2.5	2.8	3.0
引張クリープ %	9.2	12.0	10.2	8.8
表面外観	×	○	○	×

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、機械的物性に優れた樹脂組成物が容易に得られ、特に無機灰分量が少なくて
も、曲げ弾性率、クリープ特性など剛性に優れ、成形品*

* 表面外観の良好な樹脂成形品が得られるので、自動車部品、電気・電子部品、建材、家具、日用雑貨品などの成形品用に適している。

20 形品用に適している。

フロントページの続き

(51) Int. C1.7

識別記号

F I

テマコード(参考)

C O 8 K 5/20

C O 8 K 5/20

F ターム(参考) 4F071 AA54 AB15 AB26 AC04 AC09
AF13 AF52 AH03 AH12 AH17
AH19
4J002 CL031 DD077 DG057 DH047
DJ006 EG039 EG047 EG049
EG077 EP018 FA016 FB086
FB096 FD016 FD207 FD208
FD209 GM00 GQ00